

PAT-NO: JP403152893A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03152893 A  
TITLE: CERAMIC HEATER  
PUBN-DATE: June 28, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
FUJINAKA, YUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP01289516

APPL-DATE: November 7, 1989

INT-CL (IPC): H05B003/14, C04B035/58 , C04B035/58 , F23Q007/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve a heating property and high temperature durability of a heater by composing the heater of a complex ceramic sintered body of sialon and metallic silicate having a specific weight ratio, and providing therefor a complex structure constituted of a specific grain boundary phase, metallic silicate phase and a cyalon phase.

CONSTITUTION: 1-10wt.% of Y<SB>2</SB>O<SB>3</SB> for fineness of porcelain, 20-60wt.% of sialon for high temperature strength and maintenance of a low resistivity, and 30-79wt.% of one or two kinds of metallic silicide MoSi<SB>2</SB> and WSi<SB>2</SB> are added and mixed, followed by sintering under pressure, thereby obtaining a ceramic heater. A grain boundary phase is of an amorphous type including Y, Si, O, N and Al, and having

resistivity of  
5 $\Omega$ .cm or lower than at a room temperature and a positive  
coefficient of  
resistant temperature. A ceramic heater exhibits low resistivity at  
a room  
temperature, is excellent in fast heating performance, without any  
burnout  
caused by current runaway because of the positive temperature  
coefficient, and  
is applicable to usage required for excellent strength at a high  
temperature,  
preferable resistance to oxidation, a high speed of temperature  
rising-up and  
high temperature durability.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-152893

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>H 05 B 3/14  
C 04 B 35/58

識別記号

1 0 6 B  
3 0 2 Z  
Y  
L  
X  
A

庁内整理番号

7719-3K  
7412-4G  
7412-4G  
7412-4G  
7411-3K  
7719-3K

⑭ 公開 平成3年(1991)6月28日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 セラミックヒータ

⑯ 特 願 平1-289516

⑰ 出 願 平1(1989)11月7日

⑱ 発 明 者 藤 中 祐 司 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

⑳ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

セラミックヒータ

## 2、特許請求の範囲

(1)  $Y_2O_3$  1~10 wt%, サイアロン 20~60wt%, 金属珪化物 30~79 wt% よりなる  
サイアロンと金属珪化物の複合セラミック焼結  
体よりなり、粒界相と金属珪化物相とサイアロ  
ン相とからなる複合組織を有することを特徴と  
するセラミックヒータ。(2) 金属珪化物が  $MoSi_2$  および  $WSi_2$  の 1 種  
もしくは 2 種より成る請求項 1 記載のセラミッ  
クヒータ。(3) 粒界相が Y, Si, O, N, Al を含む非晶  
質相である請求項 1 記載のセラミックヒータ。(4) 室温時の比抵抗が  $5 \Omega \cdot cm$  以下で、かつ抵抗  
温度係数が正である請求項 1, 2 または 3 項記  
載のセラミックヒータ。

## 3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、一般家庭用、産業機器用、及び自動  
車用等に広汎に利用できる耐熱衝撃性および高温  
強度に優れたセラミックヒータに関するものでは  
ある。

## 従来の技術

従来、ディーゼルエンジンの余熱プラグ、暖房  
機の燃料着火用などに用いられているヒータは、  
耐熱金属製シース中に発熱コイル及びその周囲に  
MgO などの耐熱絶縁粉末を充填した、いわゆる  
シースヒータである。

しかし、このようなシースヒータでは予熱開始  
からシース表面温度が始動可能な温度に達するま  
でに 5 秒以上かかり、急速加熱性に欠ける。ま  
た、加熱速度を早めるために電流値を増加すると、  
発熱コイルの溶断あるいは、高温によるシース  
の破損等が生じ易くなり、耐久性が著しく低下  
する。このため、急速始動性を有し、高温耐久性  
に優れたヒータの開発が待ち望まれていた。

従来、セラミックスを用いたヒータとしては、  
窒化珪素やアルミナの焼結体中にタングステン、

モリブデンなどを用いた金属線状発熱抵抗体を埋設したものがある。

発明が解決しようとする課題

このような従来のセラミックヒータは、熱膨張係数が大きく異なる金属とセラミックを組み合わせているため、焼成条件が狭く、かつヒータとして用いる場合でも急速加熱による熱衝撃や長時間の昇降温を反復使用した時に抵抗体金属とセラミックが反応して脆弱相を生じ、抵抗値が増大したり、亀裂部の熱応力疲労による断線を生ずる等の欠点があった。

本発明は従来のシーズヒータあるいはセラミックヒータの加熱特性、高温耐久性を改善し、急速加熱性及び高温耐久性に優れたセラミックヒータを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

この課題を解決するために本発明は、急速加熱性を実現するには、ヒータの抵抗値を小さくして瞬間的に大電流を通電させればよく、高温耐久性を得るにはヒータ材料を高融点でしかも耐酸化性

の優れたものにすれば良い。また、ヒータの発熱時における電流の暴走による断線を防ぐため、かつ、その温度抵抗係数を利用してヒータ表面の温度を一定に電流制御するために、ヒータは正の抵抗温度計数(TCR)を持つことが好ましい。

本発明は焼結助材を含有するサイアロン焼結体中に、導電性を有する $\text{MoSi}_2$ および $\text{WSi}_2$ の1種もしくは2種の金属珪化物粉末を分散させた複合セラミックが室温時の比抵抗 $5\Omega\cdot\text{cm}$ 以下で、正のTCRを有し、発熱温度領域で優れた耐久性があることを見出した。すなわち本発明は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  1~10wt%、サイアロン 20~60wt%、 $\text{MoSi}_2$ および $\text{WSi}_2$ の1種もしくは2種の金属珪化物 30~79wt%を添加し、混合、成形した後加圧焼結しセラミックヒータとするものである。

作用

本発明において、1~10wt%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を加えるのは磁器のち密化を促進するためであり、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ が1wt%以内では焼結せず、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ が

— 3 —

10wt%を越えると高温強度が大きく低下するからである。サイアロンの添加量を20~60wt%とするのは、20wt%以内では高温強度が著しく低下し、60wt%を越えると抵抗値が大きくなり過ぎ発熱抵抗体としては使用できなくなるからである。ここでサイアロンは、 $\beta$ -サイアロン

であることが好ましい。即ち、一般式 $\text{Si}_{8-2}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-2}$  ( $0 < Z \leq 4.2$ ) で表わされるものがそれであり、これは $\beta$ -サイアロンが $\alpha$ -サイアロンより耐熱性高温強度が高いためである。また、サイアロンとして一般式 $\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$  (但し $0 < x \leq 2$ ,  $\text{M}: \text{Li}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Y}, \text{La}$ ) で表わされる $\alpha$ -サイアロンを用いても、調整可能である。導電性付与金属化合物として、 $\text{MoSi}_2$ および $\text{WSi}_2$ の1種もしくは2種の金属珪化物を選んだのは、それらが高温において、熱力学的に安定で高温における強度、耐酸化性が優れていると同時に、サイアロンとのなじみがよく複合系としたときに良好な焼結性を

— 5 —

— 4 —

示すからである。金属珪化物の添加量を30~79wt%とするのは、30wt%以下では抵抗値が大きくなり過ぎ発熱抵抗体としては使用できなくなり、また、79wt%以上では複合セラミックの強度が大きく低下するからである。

実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

(実施例1)

$\text{MoSi}_2$ 粉末(平均粒径 $2\mu\text{m}$ )、 $\text{WSi}_2$ 粉末(平均粒径 $2\mu\text{m}$ )に対し、 $\beta$ -サイアロン粉末(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ,  $Z=2$ )、 $\alpha$ -サイアロン粉末(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ :  $\text{Y}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{15}\text{N}_{15.25}$ )  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ )を第1表に示した組成に配合の後、出発原料に対し50wt%の有機溶剤を加えてアルミナボット中で混合、攪拌し、ついでセラミックグリーンシートを得るための可塑剤としてジブチルフタレート、結合剤としてポリビニールブチラール(分子量45000~55000)を添加して、さらに混練を行い $3 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4 \text{poise}$ の

— 6 —

スラリーを調整し、ドクターブレード法にて厚み 0.2 mm のグリーンシートを作成した。このグリーンシートを所定枚数加圧積層した後、切断し、 $10 \times 50 \times 2$  (mm) とした。ついで、ホットプレス (温度 1800℃、圧力 500 kg/cm<sup>2</sup>) により焼成して焼結体を得、これらの試料の相対密度、室温及び 1000℃ における 3 点曲げ強度、耐酸化性、耐熱衝撃性、比抵抗を焼成条件と共に第 1 表にまとめた。

(以下 余 白)

試料名	焼結体組成 (wt%)				相対密度 (%)	3点曲げ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		耐酸化性	耐熱性 ΔT (°C)	比抵抗 (Ω·cm)
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoSi <sub>2</sub>	VSi <sub>2</sub>		室 温	1000℃			
* 11	5.0	66.0 β <sub>2</sub> -2	29.0	0	96	41	40	良好	450	7.5
12	5.0	65.0 β <sub>2</sub> -2	30.0	0	97	42	40	良好	450	5×10 <sup>-3</sup>
* 13	5.0	15.0 β <sub>2</sub> -2	80.0	0	94	31	-	-	-	3.3
14	5.0	16.0 β <sub>2</sub> -2	79.0	0	97	40	38	良好	350	2.8
15	5.0	50.0 β <sub>2</sub> -2	36.0	9.0	98	43	40	良好	450	5×10 <sup>-3</sup>
16	0.5	50.0 β <sub>2</sub> -2	0	49.5	83	38	-	-	-	-
17	1.0	50.0 β <sub>2</sub> -2	0	49.0	96	45	44	良好	450	7×10 <sup>-3</sup>
18	5.0	50.0 β <sub>2</sub> -2	0	45.0	98	48	45	良好	450	9×10 <sup>-3</sup>
19	10.0	50.0 β <sub>2</sub> -2	0	40.0	97	46	44	良好	450	4×10 <sup>-3</sup>
* 20	11.0	50.0 β <sub>2</sub> -2	0	39.0	94	45	31	良好	400	1×10 <sup>-2</sup>

(焼成条件) 試料 11~14: 1700℃、500 kg/cm<sup>2</sup>、試料 15: 1750℃、500 kg/cm<sup>2</sup>  
試料 16~20: 1800℃、500 kg/cm<sup>2</sup>

試料名	焼結体組成 (wt%)				相対密度 (%)	3点曲げ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		耐酸化性	耐熱性 ΔT (°C)	比抵抗 (Ω·cm)
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoSi <sub>2</sub>	VSi <sub>2</sub>		室 温	1000℃			
* 21	5.0	18.0 β <sub>2</sub> -2	0	76.0	95	38	24	良好	350	3×10 <sup>-4</sup>
22	5.0	20.0 β <sub>2</sub> -2	0	75.0	97	39	35	良好	350	7×10 <sup>-4</sup>
23	5.0	50.0(γ) γ <sub>0.8</sub> Si <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> N <sub>0.2</sub>	45.0	0	98	45	44	良好	350	3×10 <sup>-3</sup>
24	5.0	60.0 β <sub>2</sub> -2	0	35.0	98	44	41	良好	400	1.8
* 25	5.0	61.0 β <sub>2</sub> -2	0	34.0	96	47	44	良好	450	9.4
* 26	5.0	66.0 β <sub>2</sub> -2	0	29.0	95	45	44	良好	450	18.0
27	5.0	65.0 β <sub>2</sub> -2	0	30.0	98	41	38	良好	450	3.4
28	5.0	64.0 β <sub>2</sub> -2	0	31.0	97	39	39	良好	450	3.0
* 29	5.0	15.0 β <sub>2</sub> -2	0	80.0	96	29	-	-	-	4×10 <sup>-4</sup>
30	5.0	16.0 β <sub>2</sub> -2	0	79.0	98	36	33	良好	350	3×10 <sup>-4</sup>

(焼成条件) 試料 21~28: 1800℃、500 kg/cm<sup>2</sup>、試料 29, 30: 1750℃、500 kg/cm<sup>2</sup>  
β型γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Si<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N<sub>0.2</sub>: \* を付したものは本発明の範囲外の試料である。

(第 1 表)

試料名	焼結体組成 (wt%)				相対密度 (%)	3点曲げ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		耐酸化性	耐熱性 ΔT (°C)	比抵抗 (Ω·cm)
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoSi <sub>2</sub>	VSi <sub>2</sub>		室 温	1000℃			
* 1	0.5	50.0 β <sub>2</sub> -2	49.5	0	72	31	-	-	-	4×10 <sup>-2</sup>
2	1.0	50.0 β <sub>2</sub> -2	49.0	0	95	48	47	良好	400	3×10 <sup>-3</sup>
3	5.0	50.0 β <sub>2</sub> -2	45.0	0	97	54	52	良好	450	5×10 <sup>-3</sup>
4	10.0	50.0 β <sub>2</sub> -2	40.0	0	97	52	51	良好	450	9×10 <sup>-3</sup>
* 5	11.0	50.0 β <sub>2</sub> -2	39.0	0	94	47	34	良好	350	4×10 <sup>-2</sup>
* 6	5.0	19.0 β <sub>2</sub> -2	76.0	0	95	37	21	-	-	2×10 <sup>-4</sup>
7	5.0	20.0 β <sub>2</sub> -2	75.6	0	97	46	44	良好	400	3×10 <sup>-4</sup>
8	5.0	50.0(γ) γ <sub>0.8</sub> Si <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> N <sub>0.2</sub>	45.0	0	98	45	44	良好	350	3×10 <sup>-3</sup>
9	5.0	60.0 β <sub>2</sub> -2	35.0	0	97	54	51	良好	450	0.1
* 10	5.0	61.0 β <sub>2</sub> -2	34.0	0	96	49	47	良好	450	0.7

(焼成条件) 試料 1~7: 9.10: 1700℃、500 kg/cm<sup>2</sup>  
; 1750℃、500 kg/cm<sup>2</sup> 試料 8

- (1) 比抵抗は4端子法で測定した値を示す。
- (2) 耐酸化性は空气中1200℃、24時間処理後の酸化の程度を示す。
- (3) 耐熱衝撃性は次のようにして測定した。即ち、試験温度に保持した電気炉中に試料を10分間入れ、ただちに水中に投下して急冷し、試料のクラック発生の有無を赤色探傷剤を用いて調べ、試料にクラックが生じていない場合には、電気炉の温度を50℃上昇させ上記の実験を同一試料にて繰り返していく。なお、上記の実験は300℃より始めた。

#### (実施例2)

実施例1と同様の方法により作成したサイアロン-金属珪化物複合焼結体を $10 \times 50 \times 1$  (mm)の板状試験片に切り出して第1図のヒータ1を製作した。ヒータ1の両端部にはマスク蒸着により $0.1 \mu\text{m Ti} - 1.0 \mu\text{m Mo} - 1.0 \mu\text{m Cu}$ の電極が形成され、還元雰囲気中800℃でアニールした後 $1 \mu\text{m}$ のNiメッキを施し、リード線接続用端子とした。第2図は、このヒータ1を直流

電源回路に接続し、12Vの電圧を加えて通電した場合の昇温結果を示したものである。横軸は通電時間、縦軸はヒータの中央部での表面温度である。本発明によるセラミックヒータでは、900℃まで約3秒前後での急速加熱が可能であり、従来のシーズヒータよりはるかに優れている。また、ヒータ温度は1000℃～1100℃で一定になっており、正のTCRを有することがわかる。

また、このヒータを空气中で連続通電した場合のヒータ中央部での温度変化を第3図に示した。通電初期より500時間以内であれば温度変化はなく、1000時間通電後であっても温度変化は20℃以内であり、十分な高温耐久性のあることが確認できた。

#### 発明の効果

本発明によるサイアロン-金属珪化物複合焼結体は低抵抗率のため速熱性に優れ、かつTCRが正であるため、電流暴走による断線がなく、さらに高温での強度と耐酸化性が優れているため、急

— 11 —

速な昇温速度及び高温耐久性が要求される直熱方式のヒータ、すなわちディーゼルエンジンの余熱プラグや暖房機の燃料着火用ヒータなどに最適である。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例によるセラミックヒータの外観図、第2図は試料3、8、15、18を用いたヒータに通電した場合の昇温特性を示す図、第3図は第2図と同じヒータで連続通電した場合の高温耐久性を示す図である。

1 ……ヒータ、2 ……電極。

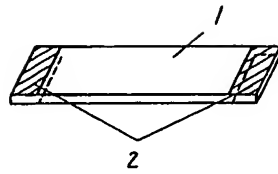
代理人の氏名 井理士 栗野重孝 はか1名

— 12 —

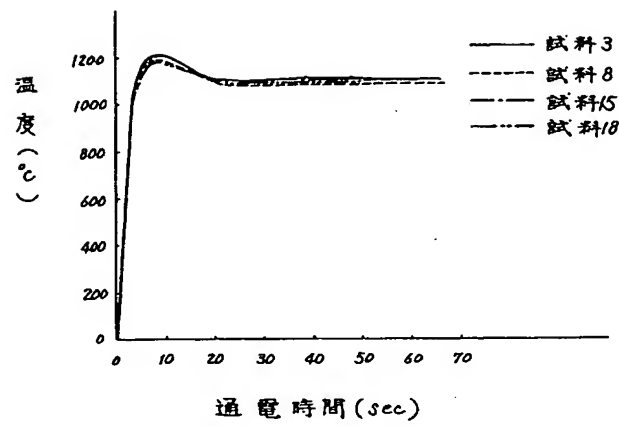
— 13 —

第 1 図

1 --- ヒータ  
2 --- 電極



第 2 図



第 3 図

